

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-185791

(43)Date of publication of application : 02.07.1992

(51)Int.Cl.

D21H 13/00

D21H 21/14

(21)Application number : 02-308374

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 14.11.1990

(72)Inventor : TAKAHASHI RYOJI
INOUE KOJI

(54) CELLULOSIC BULKY SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject sheet having excellent processability, decorativity, and function and useful for building materials, vehicles, furnitures, decoratings, filters, packaging materials, absorbing materials, etc., and readily recycled and disposed by blending a crosslinked pulp, pulp and thermally fusible fibers and subsequently making the blend into the sheet.

CONSTITUTION: Crosslinked pulp (preferably prepared by reacting pulp with a crosslinking agent in the presence of a fiber-softening agent), pulp, and thermally fusible fibers (preferably prepared by melt-spinning two kinds or more of thermoplastic polymers having different melting points, respectively, into conjugated fibers) are blended and subsequently made into the objective sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-185791

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月2日

D 21 H 13/00
21/14

8118-3B D 21 H 5/20

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 セルロース系嵩高性シート

⑯ 特 願 平2-308374

⑰ 出 願 平2(1990)11月14日

⑱ 発 明 者 高 橋 良 次 東京都練馬区南大泉3丁目24番3号
 ⑲ 発 明 者 井 上 幸 次 神奈川県横浜市泉区弥生台51-1
 ⑳ 出 願 人 テッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 野中 克彦

明 証 書

1. 発明の名称

セルロース系嵩高性シート

2. 特許請求の範囲

- (1) 架橋パルプとパルプ及び熱融着性繊維を混合し抄造してなるセルロース系嵩高性シート。
 (2) 架橋パルプはフィブリル化したパルプを架橋して製造したものである特許請求の範囲第(1)項記載のセルロース系嵩高性シート。
 (3) 熱融着性繊維として融点の異なる2種類以上の熱可塑性ポリマーを複合溶解紡糸してなる複合熱融着性繊維を使用する特許請求の範囲第(1)項記載のセルロース系嵩高性シート。
 (4) 架橋パルプは架橋剤をパルプに反応させる際に繊維の柔軟剤を共存させて製造したものである特許請求の範囲第(1)項記載のセルロース系嵩高性シート。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は壁材、天井材等の建築材料、車両、家具、装飾品類、浮材、包装材、吸収材などに用いられる加工性、装飾性、機能性に優れリサイクル又は廃棄処理容易なセルロース系嵩高性シートに関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

パルプを主体とする嵩高性マット及びシートとしては、従来解繊されたパルプを積層し、バインダーで接合する乾式法による不織布、或はこれらの片面もしくは両面にレーヨンなどの長繊維を付加したもの、又は熱溶融性繊維又は粉体をパルプ繊維と混合し加熱融着させシートを形成させたものがある。

これらは嵩高性は大きいであるがパルプ繊維をそのまま使用しているため水と接触した場合嵩高性は失われ再乾燥しても復元性に乏しい。エンボス加工を施したマット及びシートとしては、発泡剤を加えた塩化ビニル樹脂コンパウンドを加熱融

泡エンボス加工して製造したシートが製紙などに使用されているがセルロース系主体のものはない。該シートは塩化ビニル樹脂を主体とするもので、吸湿性が全くなく、建築材料として使用する場合、湿度調整機能が全く新質性であり、燃焼時には発煙量が極めて大で且つハロゲン系化合物のガスが多量に発生することが火災時の安全対策上問題となつている。

パルプに架橋剤を反応させて嵩高性とする技術は知られており嵩高性不織布の可能性は推測されているが、このようにして嵩高性を大とすれば架橋後の解離時に短繊維化することと、架橋反応による水酸基の減少による水素結合量の低下、又嵩高性のため接着点が少ないなどの理由からそのままシート化したものは嵩高性は優れていてもシート強度が著しく低く成形性もなく実用的なレベルには至らない。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明者等は、公知技術の以上の問題点を解決すべく鋭意研究を行つた。その結果、架橋パルプ

本発明のセルロース系嵩高性シートはパルプに架橋剤を反応させて嵩高性とした架橋パルプと熱融着性繊維を混合することに加えてパルプそのものを混合使用することにより嵩高性と共に強度を保持し、又コスト的にも費用を要する架橋パルプの一部又は多くの部分をパルプにかえて使用することにより必要な強度を保ち、コスト的にも妙味のある嵩高性シートが得られる。これはパルプの有する水素結合が働いてシート強度を向上させることが考えられる。しかしパルプの混合率を増やすと強度は上がるが嵩高性は低下する。架橋剤を多く反応させたものはパルプの混合率を増やしても嵩高性はある程度保つことができる。本発明におけるパルプの混合率は5%以上で効果が見られ8%以下が有効である。

一般に通常の紙はパルプをビーターヤリフアイナーによつて叩解を行い抄紙、製造されるが、叩解によつてパルプ表面にフィブリル化即ちパルプ繊維表面に枝分かれした微細な繊維が生じる。これが抄紙時に相互にからみ合い製造する紙の引張

に一定量のパルプと熱融着性繊維を混合し、抄造して得られるセルロース系嵩高性シートが上述の技術問題を解決しうることを知つて本発明を完成した。

以上の記述から明らかなように、本発明は上記目的を達成するものでその要旨は以下の通りである。

- (1) 架橋パルプとパルプ及び熱融着性繊維を混合し抄造してなるセルロース系嵩高性シート。
- (2) 架橋パルプはフィブリル化したパルプを架橋して製造したものである前記第(1)項記載のセルロース系嵩高性シート。
- (3) 熱融着性繊維として融点の異なる2種類以上の熱可塑性ポリマーを複合溶解紡糸してなる複合熱融着性繊維を使用する前記第(1)項記載のセルロース系嵩高性シート。
- (4) 架橋パルプは架橋剤をパルプに反応させる際に繊維の柔軟剤を共存させて製造したものである前記第(1)項記載のセルロース系嵩高性シート。

強度他の向上、物性の改質をもたらす。

本発明における架橋パルプに好ましくは上述のフィブリル化操作を行つたパルプに架橋剤を反応させ、これを水中で解離して製造することにより嵩高性が極めて優れたパルプとなり、これを用いて抄造したシートの引張強度も大きく向上する。これはパルプ繊維の表面に分枝生成、ブラツシ状化したフィブリル、マイクロフィブリルが架橋反応により捲縮状態で固定化されより嵩高性のものとなると思われる。抄紙時にはこれらが相互にからみ合い引張強度を上げられると思われる。

本発明に係る嵩高性のパルプと混合して使用されるパルプも好ましくはフィブリル化されたものを使用すれば一層の強度アップとなり、嵩高性シートの欠点である強度低下をかわらげて実用性の高いものとする。

本発明に係る熱融着性繊維とは熱可塑性繊維の内、軟化点が150℃以下、物によつては100℃以下の低分子ポリマーの繊維で加熱により溶解し接着強度を上げ、熱圧着することにより容易にヒ

ートシール又はエンボス加工が可能な繊維をいう。

その具体例としては エチレン-酢ビ共重合繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。特に製紙用として開発されたファイブリン化されたポリエチレン系低融点合成バルブなどが好ましい。

更に好ましいものとしては融点の異なる2種類以上のポリマーで複合化された複合熱融着性繊維である。

該複合熱融着性繊維を配合する場合、本発明のシートのエンボス加工、ヒートシールなどの成形加工は加熱温度を該繊維中の高融点ポリマーの軟化点より低いが低融点ポリマーの軟化点より高い温度で成形加工をなす。

例としてエンボス加工について云えば、このことにより加熱加工時に低融点ポリマー繊維が溶解し、複合熱融着性繊維が相互に固着しエンボス加工が行われる。高融点ポリマー繊維は形状が変らずシート自体の強度保持に寄与しエンボス加工時に加熱されない部分は、嵩高性バルブにより嵩高

性が保たれるので嵩高性で且エンボス加工された強固で裝飾性に優れた本発明のセルロース系嵩高性シートを保つことができる。

本発明のシートにおいて複合熱融着性繊維の比率が少なければエンボス加工がされにくくエンボス加工されたシート自体の強度も落ちてくる。混合比率が多くなれば嵩高性バルブの特徵が失われる。

従つて、複合熱融着性繊維の混合比率は重量比で5%以上必要で50重量%程度までの範囲が好ましい。更に熱融着性繊維を多くして吸湿性や風合いなどをコントロールすることもできる。

複合熱融着性繊維中の低融点ポリマーの融点が高い場合にはエンボス加工温度を高くする必要があり、バルブ繊維の劣化をおこし易いので該融点は低いほどよく200℃以下で好ましくは180℃以下80℃以上である。

融点の異なる2種類以上のポリマーを組み合わせた複合熱融着性繊維としてはその組み合わせるポリマー及び該繊維の製法については数多くあり、

それらは本発明の対象繊維として使用できる。

その具体例としては第1にポリプロピレン/ポリエチレン複合繊維(商品名:テツソポリプロE S繊維)があり低融点成分の融点がいずれも135℃以下であり100℃以下のものもありかかる目的には特に望ましいものである。

その他にポリエステル/低融点ポリエステル、ポリエステル/低融点ポリエチレン、ポリプロピレン/低融点ニチン-酢ビ共重合ポリマー、ナイロン66/ナイロン6、ナイロン6/ポリエチレン、ポリエステル/ナイロン6などがあり同様に使用できる。

架橋反応によりバルブに嵩高性を与えるものとしては、分子内にセルロースと反応する2ヶ以上の官能基を有するもので、これらにセルロース分子内又は分子間架橋によりバルブの形状を捲縮状態に固定化させるため嵩高性となり、寸法安定性の優れたものとなる。

架橋剤の化学構造は官能基間に少なくとも2ヶ以上の原子を有するものでメチロール、アルコキ

シメチル、アルデヒド、イソシアネート、エポキシ、ビニルカルボン酸、酸無水物その他セルロースのヒドロキシ基と反応するものを複数含有する。

又、エピクロロヒドリンのような含ハロゲン化合物については苛性ソーダなどのアルカリを用いることにより効果的に架橋させ使用することができる。

更に好ましくは架橋性官能基間に環状構造を有するものである。特に架橋性官能基としてN-メチルロールアミンを有する化合物は反応性に富み好ましい。又これらの安定化又は/及び反応性のコントロールのためにアルコキシ化したN-アルコキシメチル化合物も同様である。具体例としては次のものがあげられる。

ジメチロールニチレン尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、ジメチロールプロピレン尿素、ジメチロールウロン、(テトラ、トリ、ジ)メチロールアセチレンジ尿素、(テトラ、トリ、ジ)メチロールメラミンなどである。

これらのN-メチロール化合物を使用した場合製品を高温での処理、pHが中性以外での処理などで微量のホルマリンが生成する。この対策としてホルマリン捕捉剤の使用などで遊離のホルマリンを抑制する方法がある。

又、非ホルマリン系の架橋剤を使用することによつて解決できる。このようなものとしては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどのエポキシ化合物、ジヒドロキシエチレン尿素及び1,3ジメチル誘導体などが有効である。

これらの架橋剤の使用量はパルプに対して2重量%以上反応させたものが有効で50%以内が好ましい。

フィブリル化操作を行つたパルプを用いて架橋反応を行つたものはこれを水中で解離するのは特

に困難である。すなわち、パルプ繊維自体及びパルプ繊維上に分夜生成したフィブリルが架橋により硬くなり、衝撃により破砕され易くなる。又、繊維同志のからみ合いもあり、短繊維化され易くなる。

本発明は、かかる問題点を解決するために好ましくは架橋剤をパルプに反応させる際に繊維の柔軟剤を共存させて、架橋パルプを製造することが特徴の一つである。

本発明における繊維の柔軟剤としては、通常繊維工業において使用されている柔軟剤及び柔軟仕上剤、平滑剤などが使用できる。これらは繊維表面の摩擦抵抗を下げ滑り易くすることで解離を容易とし、かつ、生成物が架橋構造をとるので本来は硬いものとなるがこれをやわらげしなやかなものとする。

又、家庭用として市販されている、洗濯時に使用されている柔軟仕上剤も有効である。

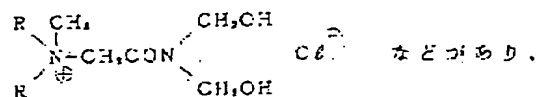
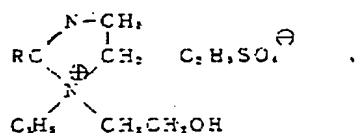
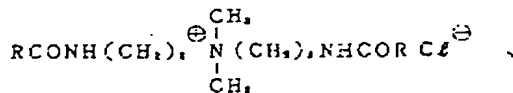
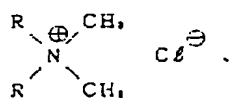
これらの柔軟剤としては、カチオン系、アニオン系、両性、ノニオン系があり、又これらを組み合

わせて使用することができる。好ましいものとしてはカチオン系がある。パルプ繊維は水中でマイナスイオン帯電しているため、カチオン系のものは吸着しやすく少量で効果を発揮する。

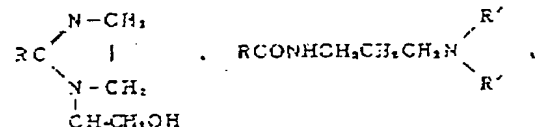
これらは単独で乳化又は樹脂及び非イオン系基材などを加えて乳化して使用できる。

カチオン系のもので第4級アンモニウム塩系、アミン系、アミド系があり、

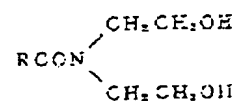
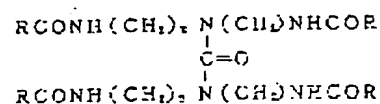
第4級アンモニウム塩の例としては、



アミン系としては、



アミド系としては、



などがある。

生成シートを吸水性に富むものとした場合アニオン系の柔軟剤を使用して目的を達することができる。

本発明における柔軟剤の使用量は0.1%以下の付着で十分効果が得られる。通常0.05%以下の付着量で使用できるので解繊し抄紙する場合排水上のCOD又はBOD負荷が軽いものとなり好ましい。

本発明における架橋パルプの製造方法は、リファイナーなどによりフィブリル化したパルプを架橋剤、触媒および必要に応じて繊維の柔軟剤を添加した溶液に接触させた後、所定量の架橋剤が付着するようにしぼり、しかる後乾燥し加熱、架橋反応を行わせる。

反応終了後は解繊し所定乾燥して製造する。かかる方法により、しなやかで嵩高性の極めて大きな架橋パルプを製造することができ、該架橋パルプは無処理のものと比較して厚みが無荷重で3~14倍のものが得られる。上記方法によつて製造された本発明に係る架橋パルプはパルプ、熱融着性繊維および必要に応じて熱水溶解性繊維（バインダー繊維）のチョップ（注、1cm以下好ましくは数mmの長さに切断した切断物）と共に通常の方法で抄

紙又は集積させ若干の加圧下加熱乾燥し嵩高性のシート又はマットを得る。パルプの混合率及び加熱時の圧力によつて異なるが、このようにして得られたものは未架橋パルプを使用し、同様にして得たものと比して容易に2倍以上の嵩高性とすることができ、且あいだ優れたものとなる。ここで必要に応じて使用される熱水溶解性繊維は架橋パルプを主体とする系の湿式法シート化が湿紙の強度が低く困難である場合に、湿潤時の強度を上げ高速で均質な嵩高性シートを得るために加えるものである。そしてこれらは架橋パルプ繊維を相互に接合させるので、乾燥時の強度を大巾に上げることができる。この湿潤時に使用されるバインダー繊維である熱水溶解性繊維としてはポリビニルアルコール系繊維のチョップがある。

これらは抄紙原料に対して重量比で1%以上30%以内で使用される。

又、生成シートの強度を上げるためには通常使用されるポリアクリルアミド系紙力増強剤などの紙力増強剤を用いることも極めて有効である。

本発明に係る架橋パルプ、パルプ、熱融着性繊維及びバインダー繊維の混合物又は生成シートの性能を向上させるため、上記紙力増強剤以外にも種々の添加剤が混合使用される。その場合、該添加剤の種類又は量によつてシートの厚みが変わってくる。かかる添加剤としては耐熱性、耐候性、耐水性、耐炎性、柔軟性、強度の向上剤などの改良剤であり、それぞれ公知の改良剤を添加使用して性能向上の効果を発揮できる。

これらのシートの用途として、建築物、車両、船などに使用される難燃性を要する材料を製造する場合には、抄造時に不燃性の難燃剤粉末を配合して容易にセルロース系難燃性嵩高性シートを製造することができる。使用される難燃剤としては不燃性のポリリン酸アンモニウムが好ましい。又水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなども使用できる。架橋パルプの原料及びシート製造時の原料として用いられるパルプとしては針葉樹パルプのみならず広葉樹パルプ他のいわゆるセルロース系のパルプ状のものが使用できるし、新聞紙、

雑誌他の刊行物を回収再解繊して使用することもできる。

又、パルプ繊維のみならずレーヨン、ビニロン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、アラミド、ポリオレフィンなどの合成繊維、アルミナ、セラミックス、金属、ガラス、炭素などの無機繊維これらのチョップを1種類又は2種類以上混抄してそれぞれの特徴を持たせることもできる。

又、本発明に係る架橋パルプは抄紙法でのシートの製造のみならず乾式法、例えば解繊したパルプを空気で輸送し積層してバインダーで接合させて製造するシートについても適用できる。

更に熱融着性繊維と共に使用すれば本発明の目的とする親水性で十分な強度を持ち、水と接触後乾燥により嵩高性が復元し、かつ、加工成形性の優れたセルロース系嵩高性シートを製造することができる。

〔作用効果〕

本発明によりパルプを主体とした嵩高性の極めて高く強度、寸法安定性、且あいなどの優れた

高圧加工シートを得ることができ、セルローズ系の特長を生かした種々の分野に活用できる。更に該シートに印刷、エンボス加工を施すことにより装飾性の極めて優れたものとすることができ、より高度の利用が可能となる。

実施例 1

(架橋パルプの製造)

針葉樹パルプを K R K リフアイナー(熊谷理樹工業株式会社)にかけフリーネス約 400 のものを調製しファイブリル化パルプとして使用した。該ファイブリル化パルプを下記の処理液中に浸漬分散させた。

処理液組成

ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	5	部
硝 酸 亜 鉛	1	部
ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド	0.02	部
(ミヨシ油脂株式会社 エポコール SD-75)		

水 34 部

浸漬後ガラス製のロータで吸引圧過し、しぼり率が約 2/1(液/パルプ)とし、これを 100℃

紙し、ケンキー式乾燥機で乾燥して高圧シートを得た。押出は 200g/分にて設定した。厚みを測定し、JIS P 8113 に従って引張試験を行い延伸率を測定した。

更にこのシートを巾 40mm、高さ 1.2mm の凸状模様のついた型で 130℃ 3 分熱プレスしエンボス加工を行った。エンボスの深さを測定した後、水に浸漬 30 分後引き上げ、エンボス状態の変化を観察した。配合及び測定結果は表に示す。

比較例 1

パルプとチツソポリプロピレン繊維 E A チョップを 50 : 50 とし、実施例 1 と同様にしてシートを製造し引張試験を行った。配合及び測定結果は表に示す。

比較例 2

ファイブリル化しない針葉樹パルプを用いた以外は実施例 1 と同様にして架橋パルプを製造した。架橋パルプの重量増は 9.2% であり、厚みは無荷重で測定した結果、架橋剤なしで同様な処理を行ったものに比して 1.0.8 倍であつた。このものを

1 時間乾燥し次いで 120℃ 15 分加熱反応させた。このものを家庭用ミキサーを用いて水中で解繊した。ミキサーの回転負荷をスライダックで 40V に調節し弱い状態で解繊を行った所 90% 以上解繊されたと認められる時間は 20 秒以内であつた。解繊後、ガラス製のロータを用いてやや圧縮しながら吸引圧過しシート状のサンプルを得てこれを乾燥した。このものの重量増は 2.6% であり、厚みは無荷重で測定した結果、架橋剤なしでパルプを同様な処理を行ったものに比して 1.2.0 倍であつた。

(シート化)

上記によつて得られた架橋パルプとパルプ、ポリプロピレン/ポリエチレン複合熱融着性繊維(チツソ陶製チツソポリプロピレン E A チョップ、3 デニール、カット長 5mm)及びポリビニールアルコール繊維(FVA バインダー繊維、グラレ陶製 VP 105-2)を分散剤としてポリアクリルアミド(製紙化学陶製 PAM)を使用して水中に混合分散させ、グツビー型標準シートマシンで抄

使用して実施例 1 と同様にしてシートを調製し引張強度等を測定した。結果は表に示す。

比較例 3

実施例 1 で製造したファイブリル化したパルプの架橋品を用い、熱融着性繊維を使用しない以外は実施例 1 と同様な試験を行った。結果は表に示す。

実施例 2

実施例 1 と同様にしてファイブリル化パルプを用い下記の処理液で処理し架橋パルプを製造した。

処理液

ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	10	部
硝 酸 亜 鉛	1	部
エポコール SD-75	0.02	部
水	89	部

架橋パルプの重量増は 18.1% で厚みは無荷重で測定した結果、架橋剤なしでパルプを同様な処理をしたものに比して 1.2.7 倍であつた。反応後の解繊性は実施例 1 の場合と同様であつた。次にこれを用い実施例 1 と同様にしてシートを製造し引張強度等の測定を行った。結果は表に示す。

比較例 3

熱融着性線維を使用しない以外は実施例 2 と同様にしてシートを製造し試験を行つた。結果は表に示す。

実施例 3

実施例 1 と同様にしてファイブリル化パルプを用い下記の処理液で処理し架橋パルプを製造した。

処理液

ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	15 部
硝 酸 亜 鉛	3 部
エポコール SD-75	0.02 部

架橋パルプの重量増は 26.7% で、厚みに無荷重で測定した結果、架橋剤なしでパルプを同様な処理をしたものとして 1.3.2 倍であつた。反応後の解離性は実施例 1 の場合と同様であつた。

次にこれを用い実施例 1 と同様にしてシートを製造し、引張強度他の測定を行つた。結果は表に示す。

実施例 4

実施例 1 と同様にしてファイブリル化パルプを用

い下記の処理液で処理し、架橋パルプを製造した。但し、架橋反応は 120° 30' とした。

処理液

グリセロールジグリシジルエーテル	10 部
Zn(BF ₄) ₂	2 部
エポコール SD-75	0.02 部
水	88 部

架橋パルプの重量増は 12.7% で、厚みは無荷重で測定した結果、架橋剤なしでパルプを同様な処理をしたものとして 9.1 倍であつた。

又、反応後の解離性は実施例 1 と同様であつた。次にこれを用い実施例 1 と同様にしてシートを製造し引張強度他の測定を行つた。結果は表に示す。

表

例	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2	比較例 4	実施例 3	実施例 4
(配 合)								
ファイブリル化パルプの架橋品	41			48.5	61.5	51.5	19.3	41
パルプの架橋品			41					
ファイブリル化パルプ	41			48.5	20.5	20.5	57.7	41
パ ル プ		82	41					
熱融着性線維 (チフソポリプロピレン EA 又は ES)	EA 15	EA 15	EA 15	—	EA 15	EA 15	ES 20	EA 15
PVA バインダー線維	3	3	3	3	3	3	3	3
分 散 剤	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM
(生成シートの評価)								
厚 み mm	1.38	0.55	1.25		1.69	1.50		
坪 量 g/㎡	200	200	200	200	200	200	200	200
引 張 強 度 kg/cm ²	1.98	4.21	1.78		1.26	0.95		
強 断 長 cm	0.65	1.40	0.59		0.42	0.32		
エンボス深さ mm	0.75	0.15	0.70		0.75	0.65		
水に浸漬後 (変化ないもの : ○ エンボス模様のなく なつたもの : ×)	○	○	○	×	○	○	○	○